

ANTIBACTERIAL GLASS PRODUCT AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP2000053451
Publication date: 2000-02-22
Inventor: SHIGERU KEIJIRO; INOUE YOSHITOMO; KURINO YASUYUKI; YAZAWA TAKAKO
Applicant: SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD
Classification:
- international: **A61L2/16; C03C21/00; A61L2/16; C03C21/00;** (IPC1-7): C03C21/00; A61L2/16
- european: C03C21/00B4
Application number: JP19980222100 19980805
Priority number(s): JP19980222100 19980805

Report a data error here

Abstract of JP2000053451

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an antibacterial glass product excellent in antibacterial effect in spite of a relatively small amt. of an antibacterial component, suppressing coloring due to the antibacterial component and preventing the lowering of the transparency and to provide an easy and inexpensive production method therefor. **SOLUTION:** A dispersion of fine particles of silver or its compd. or a soln. of silver or its compd. is applied to the surface of a glass product and ions in the glass are exchanged for silver ions by heat treatment to produce the objective antibacterial glass product contg. silver ions substd. by ion exchange at 0.5-10,000 ppm concn. in the surface layer of the glass product.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-53451

(P2000-53451A)

(43)公開日 平成12年2月22日(2000.2.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 3 C 21/00		C 0 3 C 21/00	Z 4 C 0 5 8
A 6 1 L 2/16		A 6 1 L 2/16	A 4 G 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平10-222100	(71)出願人	000183266 住友大阪セメント株式会社 東京都千代田区神田美土代町1番地
(22)出願日	平成10年8月5日(1998.8.5)	(72)発明者	茂 啓二郎 千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内
		(72)発明者	井上 善智 千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内
		(74)代理人	100075199 弁理士 土橋 皓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性ガラス製品およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 比較的少量の抗菌性成分量にも拘わらず抗菌効果に優れ、抗菌性成分に起因した着色が抑制され、透明性の低下が防止された抗菌性ガラス製品およびその簡便かつ安価な製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 抗菌性ガラス製品はガラス製品の表面層にガラス中のイオンとのイオン交換により置換された銀イオンが0.5~10,000ppmの濃度で含有されてなることを特徴とし、抗菌性ガラス製品の製造方法は銀または銀化合物の微粒子分散液または溶液をガラス製品の表面に塗布し、熱処理して、銀イオンとガラス中のイオンとをイオン交換せしめることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス製品の表面層に、ガラス中のイオンとのイオン交換により置換された銀イオンが0.5~10,000ppmの濃度で含有されてなることを特徴とする抗菌性ガラス製品。

【請求項2】銀が実質的に検出される範囲は表面から深さ5~30 μ mまでであることを特徴とする請求項1記載の抗菌性ガラス製品。

【請求項3】銀または銀化合物の微粒子分散液または溶液をガラス製品の表面に塗布し熱処理して、銀イオンとガラス中のイオンとをイオン交換せしめることを特徴とする抗菌性ガラス製品の製造方法。

【請求項4】前記熱処理の処理温度が300℃以下であることを特徴とする請求項3記載の抗菌性ガラス製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、抗菌効果に優れ、抗菌性成分に起因した着色が抑制され、透明性の低下が防止された抗菌性ガラス製品及びその製造方法に関する。なお、本明細書では、抗菌性とは防黴性、防藻性をも意味するものとする。

【0002】

【従来の技術】従来、抗菌性ガラス製品として、銀微粒子の分散液または溶液をガラス製品の表面に塗布した後、熱処理することにより、銀微粒子をガラス製品表面層内部に拡散・担持させたものが知られている。そして、拡散性を向上させ、銀の拡散量や拡散深さを確保するためには、用いる銀微粒子の粒径は小さいほど好適とされており、また熱処理温度は高温であることが好適とされ、通常、400~600℃程度の温度で熱処理されている。

【0003】〔問題点〕しかしながら、従来の技術では、以下のような問題点があった。

- ① 銀微粒子としてAgイオンを用いると金属Agに還元されて着色しやすい。
- ② 表面層内部で銀微粒子同士の凝集、融着が起りやすく着色しやすい。
- ③ 銀微粒子が凝集・融着して銀表面積が減少し抗菌効果が不十分になる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における問題点に鑑みてなされたものであり、この問題点を解消するため具体的に設定された課題は、比較的少量の抗菌性成分量にも拘わらず抗菌効果に優れ、抗菌性成分に起因した着色が抑制された抗菌性ガラス製品およびその簡便かつ安価な製造方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明における請求項1

に係る抗菌性ガラス製品は、ガラス製品の表面層に、ガラス中のイオンとのイオン交換により置換された銀イオンが0.5~10,000ppmの濃度で含有されてなることを特徴とするものである。

【0006】請求項2に係る抗菌性ガラス製品は、銀が実質的に検出される範囲は表面から深さ5~30 μ mまでであることを特徴とする。

【0007】また、請求項3に係る抗菌性ガラス製品の製造方法は、銀または銀化合物の微粒子分散液または溶液をガラス製品の表面に塗布し、熱処理して、銀イオンとガラス中のイオンとをイオン交換せしめることを特徴とするものである。

【0008】また、請求項4に係る抗菌性ガラス製品の製造方法は、前記熱処理の処理温度が300℃以下であることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に実施の形態を詳述する。なお、この実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるため具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、発明内容を限定するものではない。

【0010】この実施の形態における抗菌性ガラス製品は、ガラス製品表面から表面層内部に、比較的低温下で抗菌性成分として銀を導入したものであり、ガラス製品の表面層における銀イオン濃度として0.5~10,000ppmの銀イオンが、表面で最も濃度が高く、内部に進行するほど濃度が低くなり、実質的に銀が検出される範囲はガラス製品表面から深さが5~30 μ mとなるように銀を導入し、ガラス中のイオンとイオン交換された状態で主として存在するようにしたものである。

【0011】なお、イオン交換された状態で主として存在するとは、拡散後の銀の一部が抗菌効果を損なわない程度に、銀粒子として粒界等に存在することを許容する。また、ガラス製品とは、ガラスの板状物は勿論のこと、コップ等の任意の形状物や、琺瑯、釉等のガラス質物質により表面コーティング処理された物品をも包含するものとする。

【0012】このガラス製品表面層の銀濃度が10,000ppmを超えて高くなると、ガラス製品の強度が劣化し、あるいは着色が目立つようになるなどの不具合があり、また、銀濃度が0.5ppm未満になるとガラス製品表面全体の抗菌性を実用上十分な水準に維持することができなくなる。また、抗菌性成分としての銀イオンがガラス製品表面から30 μ mを超える深部に分布していても、その銀イオンは抗菌性の強弱との係わりは小さい。

【0013】熱処理温度は300℃以下、特に200℃以下とすることが好適である。即ち、温度300℃以上で熱処理すると、銀がガラス製品の表面層内部で凝集・融着して粗大化し、イオン化されにくいイオン交換されにくい。また、凝集・融着して粗大化するため、銀の表面積が減少して活性度、即ち銀のオリゴジオナミー効果が

低下して、抗菌性が充分には発揮されず、また着色の原因ともなる。

【0014】更に、銀または銀化合物の分散液若しくは溶液（以下、抗菌性塗布液という）を高温下でガラス製品表面に塗布し熱処理するという製造方法に依るため、ガラス製品の表面に微少なクラックが無数に発生しやすく、透明性が低下する原因ともなる。

【0015】適正な熱処理温度は、抗菌性を付与するガラス製品の種類や、用いる銀または銀化合物の種類、導入する深さ等を考慮して、例えば 300℃以下の温度から適宜選択される。また、熱処理時間も抗菌性を付与するガラス製品の種類や、抗菌性成分の種類、抗菌性成分を導入する深さ等により異なるが、通常、数秒～数十時間程度である。なお、熱処理には、ガラス製品の製造工程中の各種熱処理工程を用いることができ、製造途上のガラス製品に直接抗菌性塗布液を塗布しても良い。

【0016】熱処理時の雰囲気も特に制限されないが、何らかの影響を受けるときは、例えば非酸化性雰囲気とする。熱処理時に、ガラス製品に影響がない程度に加圧してもよい。加圧すれば熱処理時間を短縮でき、更に、より深く導入させることができる。なお、抗菌性塗布液の塗布法は、ディップ、スプレーがけ、刷毛塗り等があり、特に制約はない。

【0017】抗菌性成分としては、銀微粒子または銀化合物を用いる。銀化合物は特段制限されるものではないが熱処理後に残存する成分を含まないものを使用する。好適な銀化合物としては、ガラス製品表面から内部への導入しやすさ、安全性、ガラス製品の表面性質、例えば色調への影響がないなどの理由から、クエン酸銀、乳酸銀、銀石鹸等の有機系銀化合物、アンモニアやチオ硫酸などの配位能を有する化合物との銀錯体、塩化銀、硫化銀、硫酸銀、酸化銀等の無機系銀化合物のうちのいずれか1種または2種以上が好適である。

【0018】抗菌性塗布液は、上記の抗菌性成分の微粒子を分散させるか、または溶解させたものであり、抗菌性成分の分散安定性、ガラス製品表面への塗布性、イオン交換性等の向上のために、有機溶剤、界面活性剤、溶解性またはエマルジョンタイプの有機系樹脂、溶解性有機酸塩、縮合リン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アンモニアからなる群から選ばれた少なくとも1種を含むものが好適である。

【0019】有機溶剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、エチルメチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル等のエーテル類が好適に使用可能である。その配合量には特に制限はなく、乾燥速度等を考慮して適宜に決定する。

【0020】界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系のいずれも使用可能である。その配合

量には特に制限はないが、通常 0.01 ～1 重量%程度であり、これよりも多量に配合しても効果に差がない。

【0021】溶解性またはエマルジョンタイプの有機系樹脂としては、水溶性アクリル樹脂、アクリルエマルジョン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が好適に使用可能である。その配合量には特に制限はないが、通常、0.1～10重量%とするのが適度な粘度が得られる点で好適である。

【0022】溶解性有機酸塩、縮合リン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アンモニアの配合量には、特に制限はないが、通常それぞれ 0.01 ～1 重量%程度であり、これよりも多量に配合しても効果に差がない。なお、溶解性有機酸塩としては、クエン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、クエン酸カルシウム、乳酸カルシウム、酢酸カルシウムを例示することができる。

【0023】抗菌性塗布液には、特に、添加剤として縮合リン酸ナトリウムとセロソルブとを含有するものが好適である。このうち、セロソルブとしては、特に制限はないものの、ブチルセロソルブが銀微粒子の微小化が図れる点で好適である。

【0024】即ち、金属銀微粒子の分散液に、縮合リン酸ナトリウムと、例えばブチルセロソルブとを添加し、放置したものは、金属銀微粒子の微小化が図られて極めて分散安定性に優れ、ガラス製品表面から表面層内部への拡散性に優れ、たとえ抗菌性成分としてイオン性の低い銀または銀化合物を用いても、比較的低温下、例えば温度 300℃以下における熱処理時であっても容易にイオン化されてガラス中のイオンとイオン交換されやすく、また塗布性にも優れているため、ガラス製品の所望表面全域にわたって均一な抗菌層を形成することができる。そして、ガラス製品の表面色調への影響もない。

【0025】抗菌性塗布液の抗菌性成分濃度は 0.001～10 重量%が好適で、これより薄くすると十分な抗菌性が得られず、これより濃くするとガラス製品表面に抗菌性成分の融着膜が形成されたり、汚れが残る場合が多くなり、またガラス製品の表面層における銀イオン濃度を 0.5～10,000 ppmとするのが困難となる。

【0026】また、抗菌性塗布液中の抗菌性成分の粒径は 10 μm以下、特に 0.05 μm以下とするのが好適である。特に 0.05 μm以下の抗菌性成分を使用すると、たとえ抗菌性成分としてイオン性の低い銀または銀化合物を用いても、温度 200℃以下における熱処理時に、容易にイオン化されてガラス中のイオンとイオン交換されやすい。

【0027】熱処理後、ガラス製品表面に、抗菌性成分が融着膜を形成したり、不純物が残留することがあるが、これは酸やアルカリを用いた洗浄等により容易に取り除くことができる。また、抗菌性成分はガラス製品の表面層内部に導入されているので、融着膜や残留物を取

り除いても抗菌性が消失・低下することはなく、依然として良好な抗菌性を保持している。

【0028】

乳酸銀濃度	0.5 重量% (銀イオン濃度として0.25重量%)
縮合リン酸ナトリウム	0.1 重量%
ブチルセロソルブ	10.0 重量%
水	残部

この抗菌性塗布液を緻密なソーダ石灰ガラス板(密度約100%、ガラス軟化点540℃)にディップ法により塗布し(銀塗布量 0.1g/m²)、乾燥後、大気中、温度180℃で30分間熱処理した後、抗菌処理面を酸洗浄して抗菌性ガラス板を得た。

【0029】この抗菌性ガラス板の表面を走査型顕微鏡で観察したところ、微細なクラックは一切認められず、またグロー放電質量分析法にて銀の存在量を分析したところ、表面で1000ppmの銀が確認され、平均深さ5μmまで銀の存在が確認された。更に、この抗菌性ガラス板を50℃の温水に3日間浸漬したところ、銀イオンの溶出が原子吸光法により確認された。なお、この抗菌性ガラス板は、抗菌処理前と同様に透明性に優れ、また何ら着色していないことが、目視により確認された。

【0030】〔実施例2〕ガラス製品として、施釉された陶磁器板(釉の融点1000℃)を用いた他は、実施例1に準じて抗菌性陶磁器板を得た。この抗菌性陶磁器板の表面を実施例1に準じて観察したところ、微細なクラックは一切認められず、またグロー放電質量分析法にて銀の存在量を分析したところ、表面で1200ppmの銀が確認され、平均深さ8μmまで銀の存在が確認された。更に、実施例1に準じて銀イオンの溶出を確認したところ、銀イオンの存在が確認された。なお、この抗菌性陶磁器板は、色調に変化がないことが、目視により確認された。

【0031】〔実施例3〕抗菌性塗布液として次の組成を有するものを用い、熱処理温度を300℃とした他は、実施例1に準じて抗菌性ガラス板を得た。

平均粒子径3nmの銀微粒子	0.1 重量%
縮合リン酸ナトリウム	0.1 重量%
ブチルセロソルブ	10.0 重量%
水	残部

【0032】この抗菌性陶磁器板の表面を実施例1に準じて観察したところ、微細なクラックは一切認められず、またグロー放電質量分析法にて銀の存在量を分析したところ、表面で950ppmの銀が確認され、平均深さ6μmまで銀の存在が確認された。更に、実施例1に準じて銀イオンの溶出を確認したところ、銀イオンの存在

【実施例】〔実施例1〕抗菌性塗布液として、下記の組成を有する塗布液を用いた。

が確認された。なお、この抗菌性陶磁器板は、色調に変化がないことが、目視により確認された。

【0033】〔比較例1〕熱処理温度を350℃とした他は実施例1に準じて、抗菌性ガラス板を得た。この抗菌性ガラス板の表面を実施例1に準じて観察したところ、微細なクラックが多数スジ状に形成され、また実施例1に準じて銀イオンの溶出を確認したところ、銀イオンの溶出は確認されなかった。また、この抗菌性ガラス板は、透明性が低下し、着色していることが、目視により確認された。

【0034】〔比較例2〕熱処理温度を320℃とした他は、実施例2に準じて、抗菌性陶磁器板を得た。この抗菌性陶磁器板の表面を実施例1に準じて観察したところ、微細なクラックが多数スジ状に形成され、また実施例1に準じて銀イオンの溶出を確認したところ、銀イオンの溶出は確認されなかった。なお、この抗菌性陶磁器板は、色調が僅かに変化していることが、目視により確認された。

【0035】〔比較例3〕熱処理温度を350℃とした他は実施例3に準じて、抗菌性ガラス板を得た。この抗菌性ガラス板の表面を実施例1に準じて観察したところ、微細なクラックが多数スジ状に形成され、粒界に沿って銀の凝集・融着物が斑点状に形成されていることが確認された。また実施例1に準じて銀イオンの溶出を確認したところ、銀イオンの溶出は確認されなかった。更に、この抗菌性ガラス板は、透明性が低下しており、着色していることが、目視により確認された。

【0036】〔抗菌性の評価〕実施例1～3、比較例1～3で作製した抗菌性ガラス製品の各種菌類に対する抵抗性(抗菌性)を、それぞれ対応させて評価した。即ち、抗菌性ガラス製品の表面に黄色ブドウ球菌、枯草菌、大腸菌、肺炎桿菌、サルモネラ菌、緑膿菌の各菌液を0.1ml乗せ、温度37℃で24時間放置した後の生存菌数を寒天平板法で測定した。その結果をそれぞれ表1、表2、表3に示した。

【0037】

【表1】

	実施例 1		比較例 1	
	開始時	24 時間後	開始時	24 時間後
黄色ブドウ球菌	3.6×10^5	5>	3.6×10^5	2.6×10^6
枯草菌	4.8×10^5	5>	4.8×10^5	1.7×10^6
大腸菌	3.1×10^5	5>	3.1×10^5	4.9×10^6
肺炎桿菌	3.6×10^5	5>	3.6×10^5	5.1×10^6
サルモネラ菌	4.4×10^5	5>	4.4×10^5	1.3×10^6
緑膿菌	3.7×10^5	5>	3.7×10^5	4.5×10^6

(注) 単位は cfu

【0038】

【表2】

	実施例 2		比較例 2	
	開始時	24 時間後	開始時	24 時間後
黄色ブドウ球菌	3.6×10^5	5>	3.6×10^5	3.1×10^6
枯草菌	4.8×10^5	5>	4.8×10^5	2.1×10^6
大腸菌	3.1×10^5	5>	3.1×10^5	5.2×10^6
肺炎桿菌	3.6×10^5	5>	3.6×10^5	6.3×10^6
サルモネラ菌	4.4×10^5	5>	4.4×10^5	3.4×10^6
緑膿菌	3.7×10^5	5>	3.7×10^5	3.7×10^6

(注) 単位は cfu

【0039】

【表3】

	実施例 3		比較例 3	
	開始時	24 時間後	開始時	24 時間後
黄色ブドウ球菌	3.6×10^5	5>	3.6×10^5	2.8×10^6
枯草菌	4.8×10^5	5>	4.8×10^5	1.8×10^6
大腸菌	3.1×10^5	5>	3.1×10^5	4.3×10^6
肺炎桿菌	3.6×10^5	5>	3.6×10^5	5.4×10^6
サルモネラ菌	4.4×10^5	5>	4.4×10^5	3.1×10^6
緑膿菌	3.7×10^5	5>	3.7×10^5	3.4×10^6

(注) 単位は cfu

【0040】また、実施例1～3、比較例1～3で作製した抗菌性ガラス製品の黴、藻に対する抵抗性(防黴性、防藻性)を評価した。即ち、これらの抗菌性ガラス製品の表面に、黴、藻を所定時間 27℃で培養し、評価基準を次のようにして、発生状況を目視観察した。

- 0 … 黴、藻の発生なし
1 … 黴、藻の発生が僅かにあり

- 2 … 黴、藻の発生が中程度あり
3 … 黴、藻の発生が多くあり
4 … 黴、藻の発生が全面にあり
その結果を表4に示した。

【0041】

【表4】

	防 黴 性			防 藻 性		
	28 日後	56 日後	84 日後	28 日後	56 日後	84 日後
実施例 1	0	0	0	0	0	0
比較例 1	0	1	3	0	1	2
実施例 2	0	0	0	0	0	0
比較例 2	0	1	3	0	1	2
実施例 3	0	0	0	0	0	0
比較例 3	0	1	3	0	1	2

【0042】〔評価結果〕以上の結果より、実施例1～3に係る抗菌性ガラス製品は、それぞれ比較例1～3に係るガラス製品よりも、抗菌性、防黴性、防藻性にも優れていることが確認された。また、抗菌性成分である銀に起因した着色が抑制され、透明性の低下もないことが確認された。さらに、温水浸漬試験の結果より、実施例1～3に係る抗菌性ガラス製品においては、銀はガラス中のイオンとイオン交換されていることが判明した。

【0043】

【発明の効果】以上のように請求項1に係る抗菌性ガラス製品では、ガラス製品の表面層に、ガラス中のイオンとのイオン交換により置換された銀イオンが0.5～10,000ppmの濃度で含有されてなるから、比較的少量の抗菌性成分量にも拘わらず抗菌性、防黴性、防藻性に優れ、更に、抗菌性成分である銀に起因した着色が抑制されて意匠性の低下がないという優れた効果を有する。

【0044】また、請求項2に係る抗菌性ガラス製品では、銀が実質的に検出される範囲は表面から深さ5～30μmまでであることから、抗菌性を発揮できる範囲に抗

菌性成分である銀を担持させることができ、抗菌性成分を無駄なく担持させることができる。

【0045】また、請求項3に係る抗菌性ガラス製品の製造方法では、銀または銀化合物の微粒子分散液または溶液をガラス製品表面に塗布し熱処理してイオン交換させることにより、製造方法が極めて簡便であり、また銀原子を効率良くガラス製品表層部に導入し、イオン交換反応により担持させることができ、抗菌性、防黴性、防藻性にも優れた抗菌性ガラス製品を安価に製造することができ、更に、抗菌性成分である銀に起因した着色が抑制されて意匠性の低下がない抗菌性ガラス製品を得ることができる。

【0046】また、請求項4に係る抗菌性ガラス製品の製造方法では、熱処理の処理温度が300℃以下であるため、銀の凝集・融着を生じさせることなく、イオン化された銀を担持させることができ、抗菌性、防黴性、防藻性にも優れた抗菌性ガラス製品を容易に得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 栗野 恭行
千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内

(72)発明者 矢澤 孝子
千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内
Fターム(参考) 4C058 AA06 AA30 BB07 JJ05 JJ28
4G059 AA01 AC30 HB02 HB17